

(5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143722

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl. C08F 8/00

(21)Application number : 10-319691

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.11.1998

(72)Inventor : INOUE SHIGEO
SUMIYA TAKASHI
TANAKA KENJI

(54) CONTINUOUS NEUTRALIZATION OF ACID TYPE WATER-CONTAINING GEL POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for effectively and uniformly carrying out continuous neutralization of an acid type water-containing gel polymer by employing a single-screw kneader having a particular function.

SOLUTION: This method is to continuously neutralize an acid type water-containing gel polymer by using a single-screw kneader equipped with a single screw and a cutter and grating both interlocked to the screw. The polymer is pref. obtained by subjecting, as the main monomer, a polymerizable monomer having an acid group of e.g. carboxylic acid group, sulfonic acid group or phosphoric acid group to water-solution polymerization. The single-screw kneader is formed by e.g. mounting an outer frame on a meat chopper used for producing minced meat, inserting a screw into the inner side, engaging one end of the screw with a rotating section of the motor, and fitting the cutter and grating to the other end of the rotating section of the motor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3057365

[Date of registration] 21.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-143722

(P2000-143722A)

(43)公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 8/00

識別記号

F I

C 08 F 8/00

テマコード(参考)

4 J 1 0 0

審査請求 有 請求項の数10 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-319691

(22)出願日

平成10年11月11日 (1998.11.11)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 井上 重夫

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 住谷 隆

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 田中 健治

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法

(57)【要約】

【構成】 酸型含水ゲル状重合体の中和を、押し出し、細断及び混練の機能を持つ一軸混練機で行うことを特徴とする、酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法。

【効果】 本発明の方法を用いることにより、高粘弹性をもつ酸型含水ゲル状重合体を短時間で均一かつ連続的に中和することができる。本発明により得られる中和後の含水ゲル重合体は高吸水性樹脂や高分子凝集剤の原料として好適に使用することが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸型含水ゲル状重合体の中和を、押し出し、細断及び混練の機能を持つ一軸混練機で行うことを特徴とする、酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法。

【請求項2】 該一軸混練機の持つ機能が押し出し、細断、混練の順である請求項1記載の方法。

【請求項3】 該一軸混練機が、ミートチョッパーである請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 該一軸混練機を2基以上連結して中和を行う請求項1～3いずれかに記載の方法。

【請求項5】 該酸型含水ゲル状重合体が、カルボン酸基を有する重合性单量体を水溶液重合したゲルであることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の方法。

【請求項6】 該酸型含水ゲル状重合体が、カルボン酸基を有する重合性单量体を架橋剤の存在下に水溶液重合したゲルであることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の方法。

【請求項7】 該酸型含水ゲル状重合体の弾性が10,000～5,000,000 dyne/cm²以上である請求項1～6いずれかに記載の方法。

【請求項8】 該酸型含水ゲル状重合体の弾性が50,000～3,000,000 dyne/cm²以上である請求項1～7いずれかに記載の方法。

【請求項9】 中和を、アルカリ性物質の水溶液で行うことを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法に関する。さらに詳しくは、高粘弾性を持つ酸型含水ゲル状重合体の、低粘度アルカリ性物質での効率良い連続中和方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、高粘弾性の酸型含水ゲル状重合体を中和しようとしても通常の攪拌機では、酸型含水ゲルが強い粘弾性を持つため攪拌が不能で中和自体が困難であった。この酸型含水ゲル状重合体の中和方法として、押し出し機（特開昭49-17668号公報）や双腕型ニーダー（特開平1-131209号公報）を用いた方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、押し出し機による中和は、粘性が高く塑性変形する含水ゲル重合体の中和には比較的有効であるものの、含水ゲル状重合体が弾性を持ち、塑性変形が起こりにくい含水ゲル状重合体に関しては、中和時に含水ゲルとアルカリ性物質との接触がうまく行えず中和が不均一となり、剪断力をアップして無理に中和を行おうとすれば中和時に含水ゲル状重合体に多大のシェアーがかかり中和時にポリマーの切断が起こったり、中和に長時間を要するなどの問題点があった。一方、多軸の攪拌機を有する双腕型ニーダー

の様な機械を用いた含水ゲル状重合体の中和は、例えばゲルが脆く剪断力によって簡単にゲルが細分化される含水ゲル状重合体の中和に関しては、比較的容易に中和が行えるものの、高粘弾性を持ち多少の剪断力を加えてもゲルが変形するだけで簡単には細分化できない含水ゲル状重合体に関しては、中和が困難となったり中和を行うのに長時間を費やしたりする。また、粘着性を有するゲルに関しても、せっかく細分化したゲルが攪拌時に一体化し、攪拌翼などにゲルが巻き付いて中和不能となるなどの問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決するため鋭意研究した結果、特殊な機能を持つ一軸混練機を使用することにより、均一な中和を効率よく、しかも連続的に行えることを見いだし、本発明に到達した。すなわち本発明は、酸型含水ゲル状重合体の中和を、押し出し、細断及び混練の機能を持つ一軸混練機で連続的に行うことを特徴とする、酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法である。

【0005】 本発明の方法において使用する押し出し、細断及び混練機能を有する一軸押出し機で高粘弾性をもつ含水ゲル状重合体を連続的に均一な中和が行える機能は下記の通りである。

①高粘弾性を有する含水ゲル状重合体が、該一軸押し出し機の投入口から、アルカリ物質の水溶液と共に連続的に供給される。

②含水ゲルとアルカリ物質の水溶液が押し出し機能を有するスクリューにより加圧状態で混練機内の多数の小穴を有する目皿に連続的に供給される。

③混練機内に有する多数の小穴を有する目皿の抵抗により含水ゲルは更に加圧変形し、含水ゲルの一部が目皿内に入る。

④目皿の小穴内に入った含水ゲルは、目皿の手前に隣接して設置した回転式のカッターにより小片に細断され、ゲルと共に供給されるアルカリ水溶液と接触する。

⑤ゲルの小片の大きさは目皿の小穴の口径にもよるが、通常5mm角以下に細断されるためゲルの表面積が大きく、アルカリ水溶液と接触することにより効率的で短時間の中和が起こる。

⑥更に、細断されたゲル小片とアルカリ水溶液が目皿内を通過する際に、小穴内の壁面抵抗により適度な混練が起こり、更に中和を促進する。

本発明の一軸混練機中のゲルの処理時間は、上記①～⑥のトータルで通常1分以内、長くても3分以内で終了する。従って、短時間で均一に中和できることから重合体の過度の剪断によるポリマーの切断や加水分解を防止することができ、また混練機が有する細断機能により含水ゲルを細断することができるので、その後の含水ゲルを効率よく乾燥できる。

【0006】 本発明の方法において使用する押し出し、

細断及び混練機能を有する一軸押出し機としては、上記機能を有する機種であれば特に限定されるものではないが、具体的には挽肉などの作成に使用されているミートショッパーを例示することができる。

【0007】本発明において使用する押出し機のゲルの投入口の口径は特に制限はないが、機械面からの機器の大きさ及びゲルの取扱いの観点から、通常口径が5～150cmのものを使用する。投入口へのゲルの供給方法も特に制限はないが、ローブポンプ、スネークポンプ、ベーンポンプ、コメットポンプ、ピストンポンプなどのゲルの定量供給性が確保できるポンプで投入する方が、中和の度合及び均一性を確保する上で好ましい。一方、アルカリ水溶液に関しては、通常の定量ポンプで含水ゲルと同時にゲルの投入口などから供給する。

【0008】本発明において使用する押出機は、押出機内にスクリューウーを有し、通常、含水ゲルを加圧するためにスクリューのピッチは、前部のピッチより後部の方が狭くなっている構造を有する。

【0009】本発明において使用する押出機は、スクリューウーの末端に多数の小穴を有する目皿が設置される。目皿の小穴の数は目皿の大きさによっても異なるが通常10個以上、好ましくは20個以上である。小穴の個数が10個未満であると、小穴の口径が相対的に大きくなりその後に細断されるゲルの大きさが大きくなり乾燥に長時間を要するので好ましくない。目皿の小穴の口径は、通常1～50mm、好ましくは3～30mmである。1mm未満であると含水ゲルが目皿部分の抵抗で圧縮されて小穴内に変形する際に含水ゲルに多大のシアーがかかり、ポリマーの切断等が起こるので好ましくない。一方、目皿の口径が50mm以上であると、その後に細分化されるゲルの大きさが大きくなり乾燥に長時間を要する。目皿の厚みに関しては、特に制限はないが通常1～100mm、好ましくは2～50mmである。目皿の厚みが1mm未満であると目皿の小穴内での混練がうまくおこなえず、厚みが100mmを越える場合は、目皿の小穴をゲルが進行する際に壁面との抵抗によりゲルに大きなシェーাがかかる。

【0010】スクリューウーの末端部に設置され目皿の手前に隣接するカッターは、通常スクリューウーと連結された構造をもっているため、スクリューウーを回転させるとカッターも回転する構造を有する。目皿とカッターとの間隔は、通常10mm以下である。目皿とカッターとの間隔は、狭い方がハサミの原理によりゲルが細断しやすいので目皿とカッターは接触していた方が好ましいが、目皿とカッターが接触しているとカッターの回転時間と共に徐々に目皿がすり減り、目皿の厚みが徐々に薄くなる場合もあるので、ゲルの細断が可能な範囲で10mm以下の隙間があつても良い。

【0011】本発明において、中和の均一性を更に向上させるために、本発明の一軸押出機を必要により2基以

上連結してもよい。

【0012】本発明の方法において、中和する酸型含水ゲル状重合体は、カルボン酸基、スルホン酸基及びリン酸基等の酸基を有する重合性单量体を主单量体として水溶液重合して得られる。本発明において、カルボン酸基を有する重合性单量体としては、不飽和モノまたはポリカルボン酸〔(メタ)アクリル酸(アクリル酸および/またはメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる。)、(エタ)アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など〕、それらの無水物〔無水マレイン酸など〕などがあげられる。スルホン酸基を有する重合性单量体としては、脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸(ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など)、(メタ)アクリルスルホン酸〔(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど〕、(メタ)アクリルアミドスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕などがあげられる。リン酸基を有する重合性单量体としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル〔2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェートなど〕があげられる。これらのうちで好ましいものはカルボン酸基またはスルホン酸基を有する重合性单量体であり、特に好ましいものはカルボン酸基を有する重合性单量体である。これらの酸基を有する单量体は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。

【0013】酸型含水ゲル状重合体は酸基を有する单量体とともに必要により他の重合性单量体を使用することができ、この重合性单量体としては例えば(メタ)アクリル酸エチル、イソブチレン、酢酸ビニル、アクリルアミド等が挙げられる。この量は全重合性单量体および共重合性架橋剤の合計重量に基づいて通常90%以下、好ましくは70%以下である。また、デンプン、セルロース誘導体の存在下に重合させてもよい。

【0014】本発明において、必要により該单量体と共重合可能な二重結合を少なくとも2個有する架橋剤

(a)を共重合することができる。架橋剤(a)としては、ビス(メタ)アクリルアミド、ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル、カルバミルエステル、ジまたはポリビニル化合物、ポリオール類のジーまたはポリ-(メタ)アリルエーテル、ポリカルボン酸のジーまたはポリ-アリルエステル、不飽和モノ-またはポリ-カルボン酸とポリオールのモノ(メタ)アリルエーテルとのエステルおよびポリアリロキシアルカン類等があげられる。これらの内で好ましい架橋剤(a)は、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエ

タンおよびネオペンチルグリコールトリアリルエーテルである。特に好ましい架橋剤(a)は、分子内にアミド基、エステル基のような中和時に加水分解しやすい結合様式を含まないという点で、テトラアリロキシエタンおよびネオペンチルグリコールトリアリルエーテル、ペンタエラスリートルトリアリルエーテルである。

【0015】架橋剤(a)の量は、重合性単量体の合計重量に対して通常5%以下、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。尚、架橋剤存在下で重合して得られる含水ゲル重合体は、高吸水性樹脂等の原料として使用され、架橋剤不存在下で重合して得られる含水ゲル重合体は高分子凝集剤等の原料として使用される。

【0016】本発明における酸型含水ゲル重合体は、必要により、該一軸混練機にカルボン酸基、スルホン酸基及びリン酸基と共有結合しうる官能基を少なくとも2個有する第二の架橋剤(b)を添加し、更に架橋される。この架橋剤(b)としては、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリオール化合物およびポリアミン化合物等が挙げられる。これらの内で好ましい架橋剤(b)は、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物である。特に好ましい架橋剤(b)は、カルボン酸基と強い共有結合を形成して剪断後弾性率に優れた吸水性樹脂が得られ、且つ架橋反応を比較的低い温度で行わせることができ経済的であると言う点で、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂である。

【0017】架橋剤(b)の量は、単量体の合計重量に対して通常3%以下、好ましくは2%以下、更に好ましくは1%以下である。架橋剤(b)の量が3重量%を越えるとゲルが固くなりすぎて中和が不均一となる。

【0018】本発明において、中和する高粘弾性を持つゲル状重合体のゲルの弾性率は、通常10,000~5,000,000 dyne/cm²、好ましくは5,000~3,000,000 dyne/cm²である。ゲルの弾性率が、10,000 dyne/cm²未満の含水ゲルであれば本発明の一軸混練機を使用しなくても中和が可能であり、弾性率が5,000,000 dyne/cm²を越えるとゲルが堅すぎて中和が不均一となる。

【0019】本発明において使用する中和剤は、通常5~80%の水溶液として使用される。5重量%未満では、水の量が多くなり過ぎてその後の乾燥が非効率的となり、一方80重量%を越えると均一に中和しにくくなる。

【0020】本発明において使用する中和剤としては、アルカリ金属化合物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アルカリ金属炭酸塩（炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなど）、アンモニア、アミン化合物

（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミン；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンなど）およびこれらの二種以上が挙げられる。中和度は用途によってもことなるが、特に高吸水性樹脂の原料として使用する場合は通常60~90モル%、好ましくは65~80モル%である。中和度が60モル%未満の場合、得られる高吸水性樹脂のpHが酸性となり、一方、90モル%を越えるとpHがアルカリ性となり、いづれの場合も人体の皮膚に対する安全性の点で好ましくないことから、紙おむつ用吸収剤組成物の構成成分としては適当でない。

【0021】本発明の酸型含水ゲル重合体の重合方法は、従来から知られている方法でよく、たとえばラジカル重合触媒を用いて重合させる方法および放射線、電子線、紫外線などを照射する通常の方法などがあげられる。重合は、溶媒として水を使用し水溶液重合で行われる。通常溶媒は水単独であるが、必要があれば水と親水性溶媒の混合溶媒中で行っても良い。親水性溶媒としてはメタノール、エタノール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびメチルエチルケトン等を挙げることができる。重合性単量体の水溶液濃度は、通常10重量%以上、好ましくは15~80重量%である。10重量%未満では得られた樹脂の分子量が低くなりやすい。

【0022】乾燥方法は通常、50~230℃の温度の熱風で加熱して乾燥する方法、通常50~230℃に加熱されたドラムドライヤーなどの使用による薄膜乾燥法、減圧乾燥法、凍結乾燥法など通常の方法でよい。また粉碎方法についても特に限定はなく、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機、ジェット気流式粉碎機など通常の装置が使用できる。

【0023】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。含水ゲル重合体の弾性率、乾燥後のポリマーの加圧吸収量及び水可溶性成分（以上高吸水性樹脂）、固有粘度[η]（高分子凝集剤）は下記の方法により測定した。以下特に定めない限り%は重量%を示す。

【0024】測定法は次の通り。

含水ゲル状重合体の弾性率：酸型含水ゲル重合体を約2cm角に裁断する。このゲルを20~30℃に調温し、クリープメーター（山電株式会社製）の支持テーブル中央に置く。次いでプランジャー（プランジャーNO.2）を接続した上部シリンダーを下降させてゲルに500gの荷重がかかるまでゲルを圧縮し、ゲルのクリープ曲線を計測した。クリープメーター付属の自動解析装置を用いて、含水ゲルの粘性及び弾性を算出し、この弾性の数値を、酸型含水ゲル状重合体の弾性率とした。

【0025】加圧下吸収量：（架橋重合体-高吸水性樹脂）

250メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ（内径30mm、高さ60mm）内に乾燥したポリマー0.1gを入れて均一に広げ、この上に20g/cm²の荷重となるように外径30mmの分銅を乗せた。人工尿60mlの入ったシャーレ（直径：12cm）の中にポリマーの入ったチューブをナイロン網側を下面にして30分間浸漬し、30分後の増加重量の10倍値を加圧下吸収量とした。

【0026】水可溶性成分：（架橋重合体—高吸水性樹脂）

サンプル2gを1%食塩水300g中に加えて充分膨潤させ、5時間攪拌を続けた。その後、0.2ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、さらにろ液（a g）を蒸発乾固して残重量（b g）を測定し、下式により水可溶性成分を算出した。

$$\text{水可溶性成分（%）} = b / a \times 150 \times 100$$

【0027】固有粘度[η]：（非架橋体—高分子凝集剤）

中和した酸型含水ゲル重合体1.0gを精粹し、200mlのメスフラスコに入れた。メスフラスコに純水約100mlを加え、スターラーを用いて冷暗（20℃以下、光遮断下）でゆっくり12時間攪拌した。攪拌した溶液に4規定の水酸化ナトリウム水溶液100mlを加え1時間ほど攪拌を続け完全に溶解した。ホールピペット、メスフラスコを使用して、0.08%、0.05%及び0.02%のポリマー純分となる様に2規定の水酸化ナトリウム液を添加しそれぞれの溶液を調整した。30±0.1℃に調整した恒温槽の水中にキャノンフェンスケ粘度計を垂直にセットし、各濃度の溶液10mlをキャノンフェンスケ粘度計に入れる。約30分試料溶液を調温後、使用の流出時間（t₀）及び2規定の水酸化ナトリウム流出時間（t）を3回測定して平均値を取り、下式により還元粘度（η_{sp}/C）を算出した。

$$\eta_{sp}/C = (t - t_0) / t_0 \times 1/C$$

グラフの横軸に各試料溶液の濃度C（%）を、縦軸に還元粘度（η_{sp}/C）を取り、各測定値をプロットし、各測定値を通る直線を引き、縦軸と交わる点すなわちC=0におけるη_{sp}/Cの値が固有粘度[η]である。尚、固有[η]は、ポリマーの分子量が大きく、GPCなどにより分子量が測定不可能な高分子量体の分子量の指標として一般に使用されている。

【0028】製造例1【酸型含水ゲル状重合体（A）の製造】

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸175g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.03gおよび脱イオン水320gを仕込み、内容物の温度を0℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を0.3ppm以下とした後、過酸化水素の0.11%水溶液1g、アスコルビン酸の0.1%水溶液1.2gおよび4,4'-アゾビス（4-シアノヴァアレニックアシ

ド）の2%水溶液2.5gを添加して重合を開始させ、約5時間静置重合することにより酸型含水ゲル状重合体（A）を得た。クリープメーターを用いてこの含水ゲル状重合体の粘弹性を測定したところ、ゲルの弾性率は約380,000dynes/cm²であった。

【0029】製造例2【酸型含水ゲル状重合体（B）の製造】

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸50g、アクリルアミド50gおよび脱イオン水400gを仕込み、内容物の温度を5℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を0.3ppm以下とした後、過酸化水素の0.11%水溶液1g、アスコルビン酸の0.1%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミド）ジハイドロクロライドの2%水溶液2.5gを添加して重合を開始させ、約5時間重合することにより酸型含水ゲル状重合体（B）を得た。クリープメーターを用いてこの含水ゲル状重合体の粘弹性を測定したところ、ゲルの弾性率は約120,000dynes/cm²であった。この含水ゲル重合体（B）の分子量の指標として固有粘度[η]を測定した。

【0030】実施例1

市販のミートショッパー（飯塚工業株式会社製、Typ: 12RF）に外層部（内径70mm、T型円筒状）を装着し、その内部にスクリュー（スクリュー長：12cm）を入れ、スクリューの片末端をモーターの回転部にはめ込んだ。スクリューのもう一方の末端に回転式カッター及び目皿（目皿の小穴数：50個、小穴径5mm、厚み8mm、SUS製）を装着し、ネジ付きのフタで外装部に固定させた。このミートショッパーのゲルの投入口から、ハサミを用いて3~8cmに切断した酸型含水ゲル重合体（A）500gと48%の水酸化ナトリウム水溶液292gを入れ、モーターを回転させることにより接続したスクリューを100rpmで回転させ、カッター及び目皿方向にゲルを圧縮し、押し込んだ。直ちに、ゲルの排出口である目皿の小穴から、回転式のカッターで細断された2mm角程度の含水ゲルが凝集したウドン状のゲルが排出された。排出されたゲルをもう一度ミートショッパーの投入口に投入すると、排出口である目皿の小穴からはほぼ均一なウドン状のゲルが排出された。ゲルの投入から排出までの時間は、1回の操作で約30秒、トータルで約1分間であった。このゲルに、フェノールフタレン溶液を添加したが、どのゲルの部分にも赤色の着色は見られなかった。このゲルを表面温度150℃のドラムドライヤー上に延伸し、約5分間乾燥した。乾燥物を衝撃式の粉碎器を用いて、18~100メッシュに粉碎し、乾燥物の加圧吸収量及び可溶性成分を測定した。

【0031】実施例2

実施例1で使用したミートショッパーのゲルの投入口から、ハサミを用いて3~8cmに切断した酸型含水ゲル

重合体(A) 500 g と 4.8% の水酸化ナトリウム水溶液 55 g を入れ、モーターを回転させることにより接続したスクリューを 100 rpm で回転させ、カッター及び目皿方向にゲルを圧縮し押し込んだ。直ちに、ゲルの排出口である目皿の小穴から、ほぼ均一なウドン状のゲルが排出された。ゲルの投入から排出までの時間は、約 30 秒であった。このゲルを取り出しポリマーの固有粘度 $[\eta]$ を測定した。

【0032】比較例1

実施例1で使用したミートショッパーから回転式のカッターを取り外し、一軸押出機として用い、この一軸押出機のゲルの投入口から、ハサミを用いて 3~8 cm に切断した酸型含水ゲル重合体(A) 500 g と 4.8% の水酸化ナトリウム水溶液 292 g を入れ、モーターを回転させることにより接続したスクリューを回転させ、目皿方向にゲルを圧縮し、押し込んだ。ゲルの排出口である目皿の小穴から、殆どゲルが排出されず、モーターに負荷がかかりすぎてモーターの回転が止ったため、モーターの馬力をアップして回転を継続したが、ほぼ排出されるまでに約 5 時間を必要とした。このゲルに、フェノールフタレン溶液を添加したところ、排出されたゲルの表面は赤色に着色した。このゲルを表面温度 150 °C のドラムドライヤー上に延伸し、約 5 分間乾燥した。乾燥物を衝撃式の粉碎器を用いて、18~100 メッシュに粉碎し、乾燥物の加圧吸収量及び可溶性成分を測定した。

【0033】比較例2

実施例1で使用したミートショッパーから回転式のカッターを取り外し、一軸押出機として用い、この一軸押出機のゲルの投入口から、ハサミを用いて 3~8 cm に切断した酸型含水ゲル重合体(B) 500 g と 4.8% の水酸化ナトリウム水溶液 55 g を入れ、モーターを回転させることにより接続したスクリューを回転させ、目皿方向にゲルを圧縮し、押し込んだ。ゲルの排出口である目皿の小穴から、殆どゲルが排出されず、モーターに負荷がかかりすぎてモーターの回転が止ったため、モーター*

* の馬力をアップして回転を継続したが、ほぼ排出されるまでに約 3 時間を必要とした。このゲルに、フェノールフタレン溶液を添加ところ、どの排出されたゲルの表面は赤色に着色した。このゲルを取り出しポリマーの固有粘度 $[\eta]$ を測定した。

【0034】比較例3

内容量 2000 ml、開口部 160 mm × 150 mm、深さ 135 mm、羽根の回転径 70 mm のシグマ型羽根を 2 本有する双腕型ニーダーに、3~8 cm に切断した含水ゲル重合体(A) 500 g と 4.8% の水酸化ナトリウム水溶液 297 g を添加した。2 本のシグマ型バネをそれぞれ 50 rpm 及び 70 rpm で 2 時間回転させたが、含水ゲル重合体は、ほとんど細分化できず水酸化ナトリウム水溶液が双腕ニーダーの下部に溜まっていたため、更に搅拌を 22 時間継続したところ、下部の水酸化ナトリウム水溶液がほぼ無くなっていたので回転を終了した。このゲルを表面温度 150 °C の熱風乾燥機上に積層し、約 60 分間乾燥した。乾燥物を衝撃式の粉碎器を用いて、18~100 メッシュに粉碎し、乾燥物の加圧吸収量及び可溶性成分を測定した。

【0035】比較例4

比較例3で用いた双腕型ニーダーに、3~8 cm に切断した含水ゲル重合体(B) 500 g と 4.8% の水酸化ナトリウム水溶液 55 g を添加した。2 本のシグマ型バネをそれぞれ 50 rpm 及び 70 rpm で搅拌させたが、含水ゲル重合体は細分化できず一体化し、シグマ羽根にゲルが巻き付いた。2 時間搅拌を続けたが水酸化ナトリウム水溶液が双腕ニーダーの下部に溜まっていたため、更に搅拌を 22 時間継続したが、下部にまだ水酸化ナトリウム水溶液が溜まっているのを確認したので中和を断念した。

【0036】実施例1、比較例1、3 の加圧吸収量および水可溶性成分、並びに実施例2、比較例2、4 および含水ゲル状重合体(B) の固有粘度を表1に示す。

【0037】

【表1】

	高吸水性樹脂	高分子凝集剤	
	加圧吸収量 (ml/g)	水可溶性成分 (%)	固有粘度 [η]
実施例1	23	3.5	-
実施例2	-	-	12.3
比較例1	3	38.9	-
比較例2	-	-	6.2
比較例3	8	21.2	-
比較例4	-	-	中和できず
含水ゲル状重合体(B)	-	-	12.5

【0038】表1から、高吸水性樹脂においては、実施例1では加圧吸収量が大きく水可溶性成分が小さいが、比較例1、3では加圧吸収量が小さく水可溶性成分が大きくポリマーの切断が起こっていることが分かる。また、高分子凝集剤においては実施例2の固有粘度は含水ゲル状重合体(B)の固有粘度とほとんど変わらないが、比較例2の固有粘度は含水ゲル状重合(B)の固有粘度より小さくなっている。やはりポリマーの切断が起こっていることが分かる。また、比較例4では中和ができなかった。

【0039】

【発明の効果】本発明の次のような特長および効果を有*

*する。

①ゲルの押し出し、細断、混練の機能を有する一軸押出機を使用することにより高粘弹性を有する酸型含水ゲル重合体を短時間で均一に中和することができる。

②短時間で中和できかつ中和時にゲルにかかるシアーも低いため、中和時のポリマーの切断劣化等が起こらない。

③含水ゲル重合体及び中和剤水溶液を連続的に供給することにより、酸型含水ゲル重合体連続中和が可能であり、本発明の一軸混練機のサイズも小さくなるため、工業的な大量生産に適している。

【手続補正書】

【提出日】平成12年1月11日(2000.1.1)

1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸型含水ゲル状重合体の中和を、一本のスクリュー、これと連結されたカッターおよび目皿を備えた、押し出し、細断及び混練の機能を持つ一軸混練機で行うことを特徴とする、酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法。

【請求項2】該一軸混練機の持つ機能が押し出し、細断、混練の順である請求項1記載の方法。

【請求項3】該一軸混練機が、ミートチョッパーに外層部を装着し、その内部にスクリューを入れ、スクリューの片末端をモーターの回転部にはめ込み、スクリューのもう一方の末端に回転式カッター及び目皿を装着したものである請求項1または2記載の方法。

【請求項4】該一軸混練機を2基以上連結して中和を

行う請求項1～3いずれかに記載の方法。

【請求項5】該スクリューのピッチが、前部より後部の方が狭くなった構造を有するものである請求項1～3いずれかに記載の方法。

【請求項6】該酸型含水ゲル状重合体が、カルボン酸基を有する重合性单量体を水溶液重合したゲルであることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の方法。

【請求項7】該酸型含水ゲル状重合体が、カルボン酸基を有する重合性单量体を架橋剤の存在下に水溶液重合したゲルであることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の方法。

【請求項8】該酸型含水ゲル状重合体の弾性率が10,000～5,000,000dyn/cm²である請求項1～7いずれかに記載の方法。

【請求項9】該酸型含水ゲル状重合体の弾性率が50,000～3,000,000dyn/cm²である請求項1～8いずれかに記載の方法。

【請求項10】中和を、アルカリ性物質の水溶液で行うことを特徴とする請求項1～9いずれかに記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するため銳意研究した結果、特殊な機能を持つ一

軸混練機を使用することにより、均一な中和を効率よく、しかも連続的に行えることを見いだし、本発明に到達した。すなわち本発明は、酸型含水ゲル状重合体の中和を、一本のスクリュー、これと連結されたカッターおよび目皿を備えた、押し出し、細断及び混練の機能を持つ一軸混練機で連続的に行うことを特徴とする、酸型含水ゲル状重合体の連続中和方法である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AB07P AJ01P AJ02P AJ03P
AJ08P AJ09P AL08P AM21P
AP01P AS06P BA03P BA16P
BA56P BA65P BC43P CA01
CA31 DA49 EA03 GC04 GC32
GC37 HA31 HA53 HB37 HB39
HB43 HC34 HC43 HC50